

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-53818

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 18/58
59/40

識別記号

NEK
NHX

庁内整理番号

7602-4 J
8416-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 改良されたエポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチ

⑮ 特 願 平2-163966

⑯ 出 願 平2(1990)6月21日

⑰ 発 明 者 室 井 宗 一 静岡県沼津市東原651-50

⑱ 発 明 者 蔡 錫 全 神奈川県厚木市恩名1196-5

⑲ 出 願 人 ダブリュー・アール・アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-7794, ニューヨー
グレース・アンド・カク, アベニュー・オブ・ジ・アメリカス 1114
ンパニー - コーン

⑳ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

改良されたエポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチ

2. 特許請求の範囲

1. アミン化合物とエポキシ化合物から合成される微細球状付加体粒子を液状エポキシ樹脂中に分散してから、付加体100重量部に対して5から100重量部の多官能性イソシアネート化合物で処理して得られるエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチ。

2. 請求項1記載の微細球状アミン化合物/エポキシ化合物付加体を液状エポキシ樹脂に分散させ、付加体100重量部に対して5から100重量部の多官能性イソシアネート化合物を添加して加熱処理する請求項1記載のエポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチ

に関するものである。さらに詳しくは硬化剤マスターバッチとしての貯蔵安定性およびエポキシ樹脂への配合性に優れていることは勿論のこと、エポキシ樹脂に配合すると、硬化速度が速くかつ貯蔵安定性に優れた低粘性の1成分系硬化組成物を与えるエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチに関するものである。

[従来の技術]

エポキシ樹脂硬化体は接着性、機械的性質、熱的性質、耐薬品性および電気的性質に優れていることから、塗料、接着剤、電気・電子用絶縁材料として、幅広く工業的に利用されている。これらの用途に用いられるエポキシ樹脂配合物は大きく、1成分系と2成分系に分けられる。

2成分系はエポキシ樹脂配合物と硬化剤またはその配合物からなり、それらは別々に保管される。必要に応じてユーザーにおいて両者を計量、混合して使用に供されるが、計量ミスを避けて常に均質な硬化組成物とすることは実用上困難なことが多い。エポキシ樹脂と硬化剤との反応は混合と同

時に始まる。エポキシ樹脂硬化組成物の一般的な形態は液状であるが、この形態の組成物についていえば、混合後系の粘度は次第に上昇し、ゲル化を経て硬化にいたる。ゲル化して使用に供し得なくなるまでの時間は可使時間と呼ばれる。可使時間はエポキシ樹脂と硬化剤の化学構造と配合によって定まる。一般的に硬化速度の速い系ほど可使時間は短くなる。硬化速度に主眼をおいた硬化剤を用いれば室温あるいは低温硬化配合も可能となるが、必然的に可使時間が短くなり、少量を頻繁に配合する必要が生ずるなど作業効率の大幅の低下が免れ難い。

これに対して 1 成分系は予めエポキシ樹脂と硬化剤が配合されているために、2 成分系に付随する問題点はすべて解消される。このような目的に供される硬化剤は潜在性硬化剤と呼ばれる。もっとも単純な 1 成分系は、高温硬化型の硬化剤、例えばジシアンジアミド、フェノールノボラック、アジピン酸ジヒドロラジド、ジアリルメラミン、ジアミノマレオニトリル、BF₃-アミン錯体、アミ

ン塩、変性イミダゾール化合物などの配合で得られる。これらの高温硬化型硬化剤は硬化速度が遅く、室温における反応が遅々として進まないために、見掛け上ある程度の期間、室温またはそれ以下の温度での安定な貯蔵が可能で、高温加熱で硬化する 1 成分配合を可能にする。これが室温ではエポキシ樹脂に溶解しない高温硬化型硬化剤で、粒子として分散されていると、貯蔵安定性は格段に改良される。これは明らかにエポキシ樹脂との接触面積が極端に小さくなるためである。このような分散型硬化剤もまた一種の潜在性硬化剤といえる。

ただしこのような潜在性硬化剤では十分な貯蔵安定性をもつ 1 成分系硬化組成物の調製は不可能である。十分に長い貯蔵安定性をもつ本格的な 1 成分系硬化組成物は、そのままの状態では本質的にエポキシ樹脂と反応せず、刺激により活性化する本格的な潜在性硬化剤の配合を必要とする。熱分解により活性化されるアミノイミド化合物、水分との接触により活性化されるケチミン化合物、

光照射により活性化される芳香族ジアゾニウム塩化合物、ジアリルヨードニウム塩化合物、トリアリルスルホニウム塩またはセレンニウム塩化合物、機械的圧力または熱で破壊される材料でマイクロカプセル化された硬化剤などが挙げられる。

なかでももっとも実用化がすすんでいるのが、アミン化合物／エポキシ化合物付加体固形粒子を多官能性イソシアネート化合物で処理して、その潜在硬化性を大幅に改良した硬化剤であり、特開昭 64-70523 および特開平 1-113480 で技術の詳細が開示されている。どうしてもコスト的に高くなるこの種の潜在性硬化剤においては、当量比添加にこだわることなく、少量の添加でも硬化が可能なイオン重合型硬化剤が有利となる。性能面からは、金属腐食のおそれのないアニオン重合型硬化剤（3 級アミン付加体）が好まれる。アミン化合物／エポキシ化合物付加体は、溶媒中でアミン化合物とエポキシ樹脂を反応させた後、系から溶媒を除去して一先ず塊状として得られる。次いで粉碎し、さらに分級して目的とするサイズの硬化

剤粒子が取り出される。次いでアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子は液状エポキシ樹脂に分散され、加熱状態で多官能性ポリイソシアネート化合物を添加、反応させることで目的とする潜在性硬化剤がマスターバッチとして製造される。特開平 1-113480 においては、添加された多官能性イソシアネート化合物はエポキシ樹脂中に分散されたアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子上に吸着され、それがもつ水酸基およびそれが含む水分と反応してポリウレタンおよびポリユリヤ重合体に変じてカプセル膜を形成することが推定されている。この熱溶解性の膜が付加体粒子とエポキシ樹脂の直接の接触を妨げることにより、潜在性が付与されることになる。またカプセル膜の重合体組成は付加体粒子が含有する水分量に支配され、適当量の水分の存在ではじめて配合される有機溶剤に対して十分な耐溶媒性をもち、かつ配合時の機械的混合処理に耐えるカプセル化付加体粒子の製造が可能になることが明らかにされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述した従来の硬化剤マスターバッチの製造に供されているアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子は、形成が破砕状で平均ストークス径が $3\mu\text{m}$ 以上の比較的大きなものである。この粒子形状と比較的大きな粒子サイズに起因して、硬化剤マスターバッチとして次のようなさまざまな好ましくない問題が生ずる。

(破砕状の粒子形状)

球状粒子に比べて粘度上昇に対する寄与が大きい。硬化剤マスターバッチについていえば、取り扱いうる粘度には限界があるから、硬化剤濃度は相対的に低くせざるを得ない。したがってこの硬化剤マスターバッチを配合してエポキシ樹脂硬化組成物を調製する場合、硬化対象としてのエポキシ樹脂が硬化剤マスターバッチ分散媒としてのエポキシ樹脂と同じである場合には問題はないが、種類を異にする場合には分散媒エポキシ樹脂による硬化対象エポキシ樹脂の希釈が問題となる。また配合に際しても、高い粘度上昇傾向は配合設計の自由度を低下させることになるので好ましくない。

は：

微細な球状のアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子を液状エポキシ樹脂中に分散させ、付加体粒子100重量部に対して5から100重量部の多官能性ポリイソシアネート化合物で処理することによって、硬化反応性にすぐれた高濃度の潜在性硬化剤マスターバッチを製造しようとするものである。分散系硬化組成物においては小さな硬化剤粒子サイズは硬化反応性に2つの利点を提供する。まず硬化剤粒子サイズが小さくなるだけで硬化反応性が向上する。このことは文献[Journal of Applied Polymer Science, 32, 5095 (1986)]により明らかにされている。次に著大な界面面積をもつ小粒子サイズのアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子には、硬化反応性の低下に効果的な多官能性イソシアネート化合物重合体層をそれほど厚くすることなく、大量の多官能性イソシアネート化合物による処理が可能となる。この多官能性イソシアネート化合物重合体は3級アミンの存在下においてエポキシ樹脂硬化組成物の硬化温度で

い。

(大きな粒子サイズ)

従来の大きなアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子においては、多官能性イソシアネート化合物の添加量が増すにつれて確かに貯蔵安定性は向上するものの、それと同時に硬化速度が急速に低下する。この相反する傾向を独立に変化させることは不可能である。このために、多官能性イソシアネート化合物で処理したアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子マスターバッチは、硬化剤として折角優れたさまざまな利点をもちながらも、1成分系硬化組成物においてそれが十分に生かされるにはいたっていない。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは従来の技術による多官能性ポリイソシアネート化合物処理アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子マスターバッチがもつ課題を克服し、1成分系エポキシ樹脂硬化組成物の利点が十分に生かせる硬化剤を開発すべく鋭意研究を重ねて、本発明をなすにいたった。すなわち本発明

速やかに多官能性イソシアネート化合物に分解することが文献[色材協会誌, 11, 676 (1980)]

で明らかにされているが、ここで発生した多官能性イソシアネート化合物がエポキシ樹脂の硬化に大いに寄与する。この2つのはたらきにより、本発明の硬化剤マスターバッチは優れた貯蔵安定性をもちながらも、硬化性に優れた1成分系エポキシ樹脂硬化組成物を可能にする。

具体的な例をもって示せば、比較例と実施例の結果を取り纏めた表1と表2の通りである。表1には $0.2\mu\text{m}$ の球状2-メチルイミダゾール(2Mz)／ビスフェノールAジグリシジエーテル(BADGE)付加体粒子を100重量部のBADGEに対して40重量部分散し、量の異なる多官能性イソシアネート化合物で処理して製造した硬化剤マスターバッチ、この硬化剤マスターバッチを硬化対象BADGEに付加体を基準にしてその濃度が15%となるように配合した硬化組成物およびそれからの硬化体について、それらの諸性質が示されている。表2には $0.52\mu\text{m}$ の2Mz/BADGE付加体粒子について記されている。

硬化組成物の粘度が使用に供しうる範囲内にとどまる安定貯蔵期間は、多官能性イソシアネート化合物処理量の増加とともに急速に長くなる。一方硬化性の目安としてのゲルタイムは硬化温度によってまったく異なる挙動を示す。110℃以下でのベーキングでは硬化性は多官能性イソシアネート化合物処理量の増加とともに急速に低下するが、120℃以上でのベーキングにおいては反対に、多官能性イソシアネート化合物処理量の増加とともに、硬化性は処理量の少ないところでは多少低下の傾向も見られるが、それを越えると次第に向上する。0.52 μm の付加体粒子でも同様の傾向が観察されるが、低い多官能性イソシアネート化合物処理量領域の硬化剤マスターバッチからの硬化組成物について、120℃以上でのベーキングにおける硬化速度の低下は見られなくなる。このように120℃以上でのベーキングにおける硬化反応の促進は多官能性イソシアネート化合物処理量が増えるとともに顕著になるが、この効果は小粒子サイズの付加体粒子でのみ享受可能である。粒子サイ

る優れた相溶性、速い硬化性および添加効果（少ない添加量での高い硬化反応性）である。ただしここでいう融点とは、通常の融点測定法における溶融開始温度と定義する。

この目的に供されるアミン化合物としてはすべての種類が対象たりうるが、それに組み合わせるエポキシ化合物の種類による制約を受ける。なぜならば本発明においては、重合を避けて付加反応にとどめねばならないからである。1官能性エポキシ化合物に対してはすべての種類のアミン化合物を組み合わせることが可能であるが、多官能性エポキシ化合物に組み合わせるのはエポキシ基との反応に寄与する活性水素を1個しかもたないアミン化合物だけとなる。いずれの場合においても活性水素をもたない3級アミノ基が含まれることは一向に差し支えない。むしろ付加体の硬化反応に寄与するアミノ基濃度を高める、すなわち硬化剤としての添加効果を高めるうえにおいてその存在は好ましい。後で述べるようにエポキシ化合物としては2官能性のビスフェノールAジグリシ

ズが大きくなるとカプセル膜層が厚くなりすぎて、熱分解で発生した多官能性イソシアネート化合物が容易にエポキシ樹脂と接触できなくなるのであろう。本発明においては、球状粒子の粒子径は、0.05～3 μm 、好ましくは0.1～1.0 μm の範囲が適している。

以下本発明についてさらに詳しく説明する。まず本発明においてキーとなる球状微細アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子であるが、その製造方法は、本出願人の平成2年5月28日付の出願「球状エポキシ樹脂用硬化剤」において詳細に開示されている。簡単に述べれば、原料としてのアミン化合物とエポキシ化合物を、それらは溶解するが生成する付加体は溶解しない有機溶媒中において、適当な分散安定剤共存下で反応させることによって製造される。ここで付加体原料としてのアミン化合物とエポキシ化合物は硬化剤としての付加体の性質を考慮して選択される。重要なのはアニオン重合硬化を推進する化学構造、融点、溶融状態で硬化対象となる配合エポキシ樹脂に対す

ジルエーテルがもっとも一般的であるが、この化合物を例にとりて、それに組合せるのに適したアミン化合物の例を挙げれば、2-メチルイミダゾールや2, 4-ジメチルイミダゾールを代表とするイミダゾール化合物およびそのカルボン酸塩、N-メチルピペラジンやN-ヒドロキシエチルピペラジンを代表とするピペラジン化合物、アナバシンを代表とするアナバシン化合物、3, 5-ジメチルピラゾールを代表とするピラゾール化合物、テトラメチルグアニジンやプリンを代表とするプリン化合物、ピラゾールを代表とするピラゾール化合物、1, 2, 4-トリアゾールを代表とするトリアゾール化合物などである。もう一方の原料であるエポキシ化合物としてもすべての種類が対象たりうる。例を挙げれば1官能性化合物としてはn-ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、2官能性化合物としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、フタル

酸ジグリシジルエステル、3官能性化合物としてはトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルパラアミノフェノール、4官能性化合物としてはテトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、それ以上の官能基をもつ化合物としてはクレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルなどがある。ただし組み合わせるアミン化合物の種類によって制約を受けることはアミン化合物について述べたと同様である。すなわち活性水素を1個しかもたないアミン化合物についてはすべての種類のエポキシ化合物の組み合わせが可能であるが、2個以上の活性水素をもつアミン化合物に組み合わせるのは1官能性のエポキシ化合物だけである。

エポキシ化合物は、生成する付加体の融点と溶融状態での（硬化対象であるエポキシ樹脂に対する）相溶性を考慮して選ばれる。硬化対象となるエポキシ樹脂としては圧倒的な量がビスフェノールAジグリシジルエーテルで占められているから、

原料としてのアミン化合物とエポキシ化合物を溶解するが、その付加生成体は溶解せず粒子として沈殿させる溶媒の選択は重要である。一般的にいう物質はその極性が近似した溶媒に溶解する。溶媒の極性の高さは溶解度パラメーター（単位： $(\text{cal./cm}^3)^{1/2}$ ）で表わされるが、この表示方法にしたがって一般的な溶解範囲を示せば、エポキシ化合物：8～11、アミン化合物：8以上、アミン化合物／エポキシ化合物付加体：11～16となる。したがって目的とする本発明の沈殿反応を実施するためには、溶解度パラメーターが8～11の溶媒が適当である。本発明の実施に用いられる溶媒の例を挙げれば、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸、*n*-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、セロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、トルエン、*p*-キシレン、ベンゼン、

付加体原料としてのエポキシ化合物としては、それに対する相溶性に優れかつコスト的にも有利なこの化合物が一般的に用いられうる。エポキシ化合物において、エポキシ基の濃度はエポキシ当量で表わされる。エポキシ当量が低くなるほどエポキシ基濃度が高くなるが、付加体の3級アミノ基濃度を可及的に低下させないために、高いエポキシ基濃度が望ましい。

アミン化合物／エポキシ化合物付加体の融点は、アミン化合物とエポキシ樹脂の化学構造、ならびに付加の方式、付加体の構造およびアミン化合物に対するエポキシ樹脂の付加比率によって決定される。それらの適切な選択により、目的に応じて低融点から高融点の付加体を合成することが可能となる。融点が高くなるほど取り扱いやすくなるが、反対に配合物の硬化反応開始温度が高くなる。したがって硬化性からみれば融点は低いにこしたことはないが、取り扱い性、とくに夏期における取り扱いを考慮すると、最低50℃の融点を必要とする。

塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ピリジンなどがある。単独あるいは2種以上の組み合わせで使用に供される。溶解度パラメーターが8～11の範囲外の溶媒であっても、2種以上の組み合わせで特定した範囲内の溶解度パラメーターに調節して使用に供することも可能である。ただし適合する溶媒の正確な溶解度パラメーターは当然アミン化合物とエポキシ化合物の化学構造によって多少異なるので、個々の場合に応じて厳密に選択することが肝要である。選択が厳密でないと、確かに沈殿反応は円滑に進行したとしても、溶媒に対する生成付加体の溶解度が高くて収率が低くなるということもありうる。

分散安定剤は沈殿反応において析出する付加体粒子を安定に溶媒中に分散する。それが存在しないと、生成した付加体粒子が反応中に凝固して、目的とする球状粒子が得られなくなる。この目的に供される分散安定剤としては、生成した付加体と有機溶媒の両方に対してともに高い親和性をもつ両親媒性の高分子化合物が適する。化学構造的

にはグラフト共重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびその他の重合体のいずれもが資格要件をそなえている。グラフト共重合体の例を挙げれば：スチレンをグラフト共重合したメチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、メチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、ポリ2-ヒドロキシメタクリレート、ポリ2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドおよびポリ4-ビニル-エチルピリジウムブロミド、メチルメタクリレートをグラフト共重合したメチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、グリシジルメタクリレート／スチレン共重合体およびメチルメタクリレート／フルオロアルキルアクリレート共重合体、メタクリル酸をグラフト共重合したポリブタジエンおよびメチルメタクリレート／グリシジルメタクリレート共重合体、N-メチロールアクリルア

ミドをグラフト共重合したポリメチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、12-ヒドロキシステアリン酸をグラフト共重合したポリメチルメタクリレート、エチルアクリレート／メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート／メタクリル酸共重合体およびスチレン／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートをグラフト共重合したポリメチルメタクリレートならびにエチレンオキシドをグラフト共重合したポリ塩化ビニルなどがある。ブロック共重合体の例を挙げれば：ポリラウリルメタクリレート／ポリメタクリル酸ブロック共重合体、ポリスチレン／ポリメタクリル酸ブロック共重合体、ポリエチレンオキシド／ポリスチレン／ポリエチレンオキシドブロック共重合体およびポリ12-ヒドロキシステアリン酸／ポリエチレングリコール／ポリ12-ヒドロキシステアリン酸などがある。またランダム共重合体の例を挙げれば：酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル／N-ビニルピロリドン共重合体、N-ビニルピロリ

ドン／メチルメタクリレートなどがある。またその他の重合体の例としてはカチオン化したアミン変性ポリエステルなどが挙げられる。分散安定剤の分子量が高くなるほど安定化効果は増大するが、限度をこえて分子量を高くすると、反対に凝集効果が次第に強くなるので逆効果となる。したがって本発明の目的に叶う分散安定剤の分子量としては1,000から200,000、好ましくは2,000から100,000の範囲が適する。分散安定剤としては上述のように多種類のものが存在するが、その効果は当然アミン化合物／エポキシ化合物の化学構造によって異なる。実用的には試行錯誤的な選択を必要とする。

選ばれた溶媒に選ばれたアミン化合物とエポキシ化合物を溶解し、さらに選ばれた分散安定剤を溶解して、攪拌しながら加熱すると、当初透明であった溶液は付加体の生成に伴って不透明になる。反応の進行に伴って糸の不透明度はしだいに増し、分散液特有の白濁状を呈するようになる。適当なところで冷却すると、反応は停止する。得られた

アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子分散液から粒子だけを濾別し、新しい溶媒で粒子に付着した未反応原料を洗い落して乾燥すれば、目的とする球状の硬化剤粒子が得られる。付加体粒子のサイズは原料の種類、反応条件および分散安定剤の種類と添加量によって決定される。これらの因子のうち決定的なのは分散安定剤の種類である。次に大きな影響を及ぼすのは反応条件であり、一般的にいうと原料濃度、分散安定剤濃度、反応温度および反応率が低くなるほど、また攪拌速度が速くなるほど生成する粒子は、小さくなる。本発明の目的に供される粒子としては直径0.05~3 μ m、好ましくは0.1~1.0 μ mの範囲が適する。この範囲以下ではポリイソシアネート処理において硬化剤マスターバッチの粘度があまりにも高くなりすぎて、付加体粒子の分散濃度をかなり低い水準に設定しなければならなくなる。そうすると付加体粒子の濃度が低くなりすぎて実用上硬化剤マスターバッチとしての意義が失われる。また規定された範囲を越えて粒子サイズが大きくなると、大量の

多官能性ポリイソシアネート化合物で処理しても、硬化反応の促進効果が観察されなくなる。ここで規定された範囲の微細粒子は、さきに述べた沈殿反応を支配する因子をそれぞれ適切な水準に設定することによって製造される。

硬化剤マスターバッチの製造においてアミン化合物/エポキシ化合物付加体粒子の分散媒として用いられる液状エポキシ樹脂にとって、基本的には重要なのはそれが含む水酸基と粘度である。水酸基はポリイソシアネートと反応して系の粘度を上昇させ、極端な場合にはゲル化にいたらしめる。したがってこの目的に供する液状エポキシ樹脂としては水酸基をまったく含まないかまたは含有してもその水準がきわめて低いことが要求される。また粘度はできるだけ低いことが望ましい。分散媒の粘度が低いほど高い濃度での付加体粒子の分散が可能になる。この基本的要件に加えて、配合するエポキシ樹脂と硬化配合物の用途も考慮されるべきである。分散媒としてのエポキシ樹脂も硬化構造に組み入れられるのでこの配座は当然のこ

とで生成する多官能性イソシアネート化合物などである。このうちから選ばれた1種または2種以上が組み合わせて使用に供される。付加体粒子に対する添加量は、付加体100重量部に対して5～100重量部、好ましくは10～50重量部の範囲である。この範囲以下では十分な貯蔵安定性は得られず、この範囲を越えると処理中における粘度が製造困難な水準にまで到達する。

付加体粒子は使用目的にもよるが、往々にして使用に供する以前に調湿することが望ましい。調湿は付加体粒子を高湿度にさらすことにより容易に行なわれる。次いで付加体粒子は分散媒としての液状エポキシ樹脂に均一に分散される。微細粒子は往々にして2次粒子を形成しているので、1次粒子としての分散のためには機械的分散処理を必要とする。具体的な例としては3本ロールミルによる混練が挙げられる。最後に付加体粒子分散エポキシ樹脂を加熱、攪拌し、所定の温度に達したところで、過度の温度上昇が起きない速度で多官能性イソシアネート化合物を添加して、付加体

とである。高耐熱性配合の場合にはこの目的に叶った分散媒エポキシ樹脂が、低金属腐食性配合においては分解性塩素含有率の低い分散媒エポキシ樹脂が選ばれるべきである。

硬化剤マスターバッチは、液状エポキシ樹脂に分散した付加体粒子を多官能性イソシアネート化合物で処理することによって製造される。この目的に供される多官能性イソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートの1核体および多核体、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、ならびにそれらと他の活性水素含有化合物との付加反

粒子と反応させて硬化剤マスターバッチが製造される。多官能性イソシアネート化合物添加終了後加熱、攪拌を続け、できるだけその濃度を低下させることが望ましいが、実用的にはかならずしも完全な消失は必要としない。この多官能性イソシアネート処理により付加体粒子の界面には、図1と2の透過電子顕微鏡写真の比較から明らかなように、特開平1-113480に述べられているカプセル膜の形成が認められる。ここで撮影されたカプセル化粒子は粒子径 $2.5\mu\text{m}$ の2-メチルイミダゾール/BADGE付加体粒子を付加体に対して20%のポリメチレンジフェニルジイソシアネートで処理したものである。撮影試料は付加体粒子およびカプセル化付加体粒子マスターバッチをBADGE/ポリアミドポリアミン硬化組成物に配合し、それを50℃で48時間加熱硬化してから、マイクロームで薄片状にスライスした後オスミウム酸で染色して作成されている。以下実施例によりさらに詳細に説明する。

比較例1

温度計、還流冷却器およびガラス製半月型攪拌装置をそなえた内容量5,000mlの丸底三つ口フラスコに、3,400gのメチルイソブチルケトン(MIBK)を仕込み、これに115gの2-メチルイミダゾール(2Hz)(1.39当量)を加え、温度を50℃に上げて完全に溶解した。次いで分散安定剤としてメチルメタクリレートグラフト共重合メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体分散安定剤の25%メチルエチルケトン/酢酸ブチル溶液(東亜合成株式会社製、GC-10)146gを加えてから、エポキシ当量186のビスフェノールAジグリシジルエーテル(BADGE)(油化シェル株式会社製、エビコート828)の50%MIBK溶液500g(1.34当量)を加えた。付加体原料濃度:8.8%、全原料濃度:9.7%、付加体原料に対する分散安定剤の添加量:10.0%。内容物を400rpmの速度で攪拌しながら、50℃で24時間反応させた。当初透明な反応系は次第に膏味があった半透明状を呈するようになるが、反応終期においては乳白色不透明状に変化した。

所定時間の反応の後室温に冷却し、一昼夜放置

に配合して硬化組成物とした。さらにこの硬化組成物を100℃で1時間次いで150℃で3時間加熱硬化して硬化体を作成し、そのガラス転移温度(T_g)、引張り特性および吸水率を測定した。測定方法は以下の通りである。 T_g :示差熱分析計による測定、引張り特性:JIS K7113に基づく測定、吸水率:直径39mm、厚さ4mmの試料を100℃の水に6時間浸漬した後、その重量増加率を測定。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表1に実施例1~6と対比して示す。

比較例2

比較例1で述べた装置の丸底三つ口フラスコに、3,240gのMIBKを仕込み、これに115gの2Hzを加え、温度を50℃に上げて完全に溶解した。次いでGC-10 219gを加えてから、エビコート828の50%MIBK溶液500gを加えた。付加体原料濃度:9.0%、全原料濃度:10.3%、付加体原料に対する分散安定剤の添加量:15.0%。内容物を400rpmの速度で攪拌しながら、50℃で24時間反応させ、比較例1と同様にして平均粒子径は0.52 μ mの球状付加体粒

子で生成した粒子を沈殿させた。上澄液を傾斜法で除去してから、粒子を濾過分離し、MIBKで十分に洗浄した。さらに40℃で24時間真空乾燥して、81gの白色付加体粒子を得た。粒子径は反応終了直後のMIBK分散液について、大塚電子製のレーザー粒子径解析装置、LPA3000/3100で測定した。平均粒子径は0.21 μ mであった。電子顕微鏡での観察によれば、この沈殿反応法で製造された2Hz/エビコート828付加体粒子の形状は球状であった。また赤外分光光度計による分析では、製造に使用した分散安定剤の一部が付加体粒子に固定されていることが知られた。

こうして製造された球状付加体粒子をエポキシ当量173のほとんど水酸基を含まないBADGE(ダウケミカル社製DER332)100重量部に対して40重量部(40phr)の割合で加え、3本ロールミルを通して完全に分散させて硬化剤マスターバッチとした。次いでこの硬化剤マスターバッチをエポキシ当量186のBADGE(油化シェル株式会社製、エビコート828)に付加体粒子の濃度が15%となるよう

子を107g得た。次いで比較例1と同様にして、硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体を作成して、それらの諸性質を測定した。結果を表2に実施例7~9と対比して示す。

実施例1

比較例1で製造された2-Hz/エビコート828付加体粒子120gを飽和湿度下に48時間放置して、付加体に対して5.2%の水分を吸収させた。この調湿付加体粒子を300gのDER332に加え、簡単に粗練してから3本ロールミルを通して完全に分散した。分散液の30℃における粘度は29,100cpsであった。分散液350gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって10gのポリMDI(日本ポリウレタン工業株式会社製MR-100)を添加し、同温度を保ちながら2時間加熱してから冷却して、硬化剤マスターバッチを調製した。島津製作所製FTIR分析計を用いての測定によれば、1.8%のポリMDIが未反応のままに残されていた。この硬化剤マスターバッチの30℃における粘度は

59,500cpsであった。比較例 1 と同様にしてエビコート 828 に対して付加体基準で 15% となるようにこのマスターバッチを配合して硬化組成物とし、その一部から比較例 1 で述べた硬化物性測定用の試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表 1 に比較例および他の実施例と対比して示す。

実施例 2

実施例 1 とまったく同様にして調製した 2 Hz/エビコート 828 付加体粒子分散液 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 20g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 2 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 2.3% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 112,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸

な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 40g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 3 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 2.6% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 305,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表 1 に比較例および他の実施例と対比して示す。

実施例 5

実施例 1 とまったく同様にして調製した 2 Hz/エビコート 828 付加体粒子分散液 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 2 時間にわたって 50g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 4 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 2.8% の未反応ポ

性質を表 1 に比較例および他の実施例と対比して示す。

実施例 3

実施例 1 とまったく同様にして調製した 2 Hz/エビコート 828 付加体粒子分散液 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 30g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 3 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 1.7% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 194,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表 1 に比較例および他の実施例と対比して示す。

実施例 4

実施例 1 とまったく同様にして調製した 2 Hz/エビコート 828 付加体粒子分散液 350g を加熱可能

な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 40g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 3 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 2.6% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 450,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表 1 に比較例および他の実施例と対比して示す。

実施例 6

実施例 1 とまったく同様にして調製した 2 Hz/エビコート 828 付加体粒子分散液 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 2 時間にわたって 100g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 4 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 2.9% の未反応ポリ MDI が含まれていた。他の実施例も同様であるが、とくに本実施例については硬化体粒子と同重量のポリ MDI がほとんど消費され尽くされるといのは驚くべきことである。ポリ MDI が付加体の水酸基とのみ反応すると考えるとこのように大

量のポリMDIの消費はとうてい不可能である。粒子中の水および粒子に固定された分散安定剤のカルボキシル基との反応による消費が加わって始めて、納得できる消費水準となる。この硬化剤マスターバッチの30℃における粘度は1,400,000cpsであった。次いで実施例1と同様にして硬化組成物、比較例1で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表1に比較例および他の実施例と対比して示す。

表1において硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の性質はポリMDIの添加量とともに変化する。まず硬化剤マスターバッチの性質であるが、ポリMDI添加量の増大とともに粘度が上昇し、その貯蔵安定性は急速に長くなる。貯蔵安定性の点からはポリMDIの添加量が多いことが望ましいが、製造の点からすれば100phrが限度であり、これよりも添加量が高くなると製造はきわめて困難となる。ポリMDIの添加量増大に起因する粘度の上昇についてはいろいろな原因が考えられ

変化する。まず耐熱性の目安としての T_g であるが、この温度はポリMDI添加量の増加に伴ってわずかではあるが低下する。引張り強さもポリMDI添加量の増加に伴って低下するが、伸びは反対に上昇して、硬化体はしだいに強靱になる傾向がうかがわれる。耐水性の目安としての吸水率にはポリMDI添加量の増加に伴うとくに顕著な変化は見られない。

実施例 7

2 H₂/エビコート828付加体粒子として比較例2で製造されたものをを用いた以外は実施例1とまったく同様にして調製した付加体粒子分散液を調製した。30℃におけるその粘度は17,700cpsであった。その350gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約1時間にわたって10gのポリMDIを添加し、同温度を保ちながら2時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には2.3%の未反応ポリMDIが含まれていた。この硬化剤マスターバッチの30℃における粘度は

るが、最たるものは分散質濃度の上昇であろう。これに分散媒中に含まれる水分によるポリMDIの重合に、さらに他の一部は分散媒エポキシ樹脂が含む微量の水酸基との反応によるエポキシ樹脂の分子量の増大ならびに付加体によるエポキシ樹脂の重合による粘度上昇の硬化が加わっているであろう。

硬化組成物の貯蔵安定性も硬化剤マスターバッチのそれと同様にポリMDI添加量の増大とともに急速に改善される。ところが硬化速度の目安としてのゲル化時間の挙動は硬化温度で極端に異なる。120℃以上での硬化ではポリMDI10%前後までごくわずかではあるがゲル化時間に上昇の傾向が見られるが、これをこえて添加量が多くなると、ゲル化時間は添加量の増大に供ってしだいに低下する。この低下の傾向は加熱温度が高いほど顕著である。これに対して110℃以下の硬化反応では、ゲル化時間は貯蔵安定性の向上とともに長くなる。すなわち硬化反応性は低下する。

硬化体の性質もポリMDI添加量の増加に伴って

37,000cpsであった。次いで実施例1と同様にして硬化組成物、比較例1で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表2に比較例2および他の実施例と対比して示す。

実施例 8

実施例1とまったく同様にして調製した付加体粒子分散液350gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約1時間にわたって20gのポリMDIを添加し、同温度を保ちながら2時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には2.8%の未反応ポリMDIが含まれていた。この硬化剤マスターバッチの30℃における粘度は72,000cpsであった。次いで実施例1と同様にして硬化組成物、比較例1で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表2に比較例2および他の実施例と対比して示す。

実施例 9

実施例 1 とまったく同様にして調製した付加体粒子分散液 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 30g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 3 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチとした。この中には 1.9% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 132,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。硬化剤マスターバッチ、硬化組成物および硬化体の諸性質を表 2 に比較例 2 および他の実施例と対比して示す。

表 1 と 2 の比較において、付加体粒子のサイズの影響が明らかになる。粒子が大きくなっても、ポリ MDI 処理の効果には基本的な違いは見られないが、細目においては多少異なる。粘度は低くなり、同じ量のポリ MDI で処理してもその潜在化効果は大きくなる。一方硬化体の物性にはあまり大きな違いは見られない。

した。この中には 2.7% の未反応ポリ MDI が含まれていた。この硬化剤マスターバッチの 30℃ における粘度は 43,000cps であった。次いで実施例 1 と同様にして硬化組成物、比較例 1 で述べた方法により硬化体試料を作成した。その諸性質は以下の通りであった。

〔硬化剤マスターバッチ〕

30℃ における粘度：43,000cps、50℃ における

安定貯蔵期間：22日間

〔硬化組成物〕

30℃ における粘度：12,100cps、50℃ における

安定貯蔵期間：35日間、120℃ におけるゲル化時間と：88秒。

〔硬化体の性質〕

T_g：138℃、引張り強さ：586kg/cm²、伸び：10%、沸騰水 6 時間浸漬後の吸水率：1.1%。

実施例 10

比較例 1 で述べた反応装置に、2,750g の MIBK を仕込み、これに 195g の N-メチルピペラジン (NMP₂) (1.94 当量) を加え、温度を 60℃ に上げて完全に溶解した。次いで分散安定剤として、メチルメタクリレートグラフト共重合したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体の 30% MIBK 溶液 (東亜合成株式会社 GC-10M) を 425g を加えてから、エピコート 828 の 50% MIBK 溶液 700g (1.88 当量) を加えた。これを 400rpm の攪拌下、60℃ で 14 時間反応させ、比較例 1 で述べた手順で粒子径 0.55μm の球状付加体 174g を得た。こうして得られた付加体粒子を調湿して 5.4% の水分を含ませてから、実施例 1 とまったく同じ条件で DER 332 に分散した。分散液の 30℃ における粘度は 16,800 cps であった。その 350g を加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら 60℃ に加熱した。次いでこの温度を保ちながら約 1 時間にわたって 15g のポリ MDI を添加し、同温度を保ちながら 2 時間加熱してから冷却し、硬化剤マスターバッチと

表 1

諸性質	比較例 1	1	2	実施例 3	4	5	6
マスターバッチ							
付加体の粒子径 (μm)	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
MR-300 添加量 (%/付加体)	0	10	20	30	40	50	100
粘度 (ps, 30℃)	291	595	1,120	1,940	3,050	4,500	14,000
安定貯蔵期間 (日)							
50℃	1 以内	5	12	14	25	30	54
30℃	5	32	61	78	120	260	360 以上
硬化組成物							
付加体濃度 (%)	15	15	15	15	15	15	15
粘度 (ps, 30℃)	115	136	167	210	265	351	1,070
ゲル化時間 (秒)							
100℃	186	467	538	656	818	869	9,100
110℃	121	148	160	184	249	398	4,600
120℃	65	67	61	50	45	44	15
140℃	30	33	31	30	24	17	5
安定貯蔵期間 (日)							
50℃	1 以内	11	26	29	48	57	105
30℃	10	118	180	230	300	360 以上	360 以上
硬化体							
T _g (℃)	148	149	147	145	143	141	136
引張り特性							
強さ (kg/cm ²)	622	613	591	593	584	582	523
伸び (%)	6	5	8	7	9	13	16
吸水率 (%)、沸騰 水 6 時間浸漬後	0.7	0.9	0.9	0.8	1.0	1.1	1.2

表 2

性 質	比較例 2	7	実施例 8	9
マスターバッチ				
付加体の粒子径 (μm)	0.52	0.52	0.52	0.52
MR-300添加量 (%/付加体)	0	10	20	30
粘度 (ps, 30℃)	177	370	720	1,320
安定貯蔵期間 (日)				
50℃	1以内	18	35	44
30℃	15	142	161	230
硬化組成物				
付加体濃度 (%)	15	15	15	15
粘度 (ps, 30℃)	108	113	142	173
ゲル化時間 (秒)				
100℃	192	472	561	726
110℃	132	155	169	225
120℃	68	65	63	51
140℃	30	29	29	28
安定貯蔵期間 (日)				
50℃	1以内	13	31	42
30℃	22	189	232	320
硬化体				
T _g (℃)	147	148	145	143
引張り特性				
強さ (kg/cm ²)	618	613	590	586
伸び (%)	5	4	6	7
吸収率 (%、沸騰水 6時間浸漬)	0.8	1.0	0.1	0.9

(発明の効果)

沈殿反応で製造される微細球状アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子をほとんど水酸基を含まないエポキシ樹脂中に分散させ、付加体粒子に対して10から100%の多官能性イソシアネート化合物で処理することにより、比較的粘度が低い硬化剤マスターバッチを製造することができる。この硬化剤マスターバッチは貯蔵安定性に優れ、硬化組成物の配合も容易にする。また120℃以上の硬化反応において促進的に硬化する貯蔵安定性に優れた1成分系エポキシ樹脂硬化組成物を可能にする。本発明の硬化剤マスターバッチはアニオン重合型の硬化が可能であるばかりでなく、他の高温硬化性の重付加型硬化剤、例えばジシアンジアミドや酸無水物と併用されてはそれらの硬化温度を効果的に低下させる潜在性の促進剤として有効にはたらく。

この特性を生かして本発明の微細球状硬化剤粒子は広い分野に1成分エポキシ樹脂硬化組成物の提供を可能にする。例を挙げれば、構造接着剤分

野：車両組立用接着剤、光学機械組立用接着剤、電子・電気機器組立用接着剤など、塗料分野：粉体塗料、焼付け塗料など、電子分野：プリント配線基板ガラスクロス含浸材、ICチップ封止材、導電性塗料、ソルダーレジスト、ダイボンディング用接着剤、プリント基板接着剤、導電性接着剤など、電気分野：電気絶縁材料、コイル含浸材、バッテリーケース接着剤、テープヘッド接着剤など。

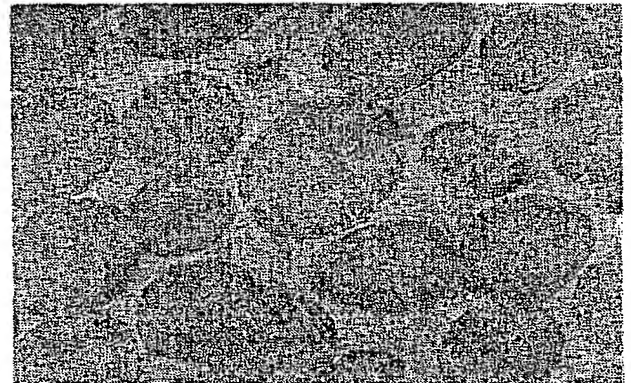
4. 図面の簡単な説明

図1は非カプセル化2-メチルイミダゾール／ビスフェノールジクリジルエーテル付加体粒子の構造を示す電子顕微鏡写真であり、図2はカプセル化2-メチルイミダゾール／ビスフェノールジクリジルエーテル付加体粒子断面の構造を示す透過電子顕微鏡写真である。ここで、本来球状の粒子が楕円状になっているのはミクロトームによる切断時の変形のためである。

代理人 弁理士 湯 浅 泰 三

(外4名)

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.